

学校编码: 10384 分类号\_\_密级\_\_

学号: 200436002 UDC\_\_

厦 门 大 学

学 位 论 文

**Co-Fe-X (X: Sc, Th, B, Ce) 合金相平衡的**

**热力学优化与计算**

**Thermodynamic Optimization of Co-Fe-X  
(X: Sc, Th, B, Ce) systems**

余 鹏

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2007 年 6 月

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_

评阅人: \_\_

2007 年 7 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（√），在八年解密后适用本授权书。

2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

## 摘 要

Co-Fe基合金由于具有优异的磁学性能,耐腐蚀性能,耐高温,机械强度高,性能,使其开发应用成为金属材料科学研究的热点之一。稀土元素、锆族元素、类金属B等在Co-Fe基合金中的多种有益作用,促成了其在Co-Fe基合金中日益广泛的应用。为了更有效地优化合金成分、改进合金性能,有必要掌握合金体系的相图和热力学信息。

本论文在收集、整理、分析和比较相关相平衡信息和热力学数据的基础上,利用相图计算的CALPHAD技术,将相平衡信息和热力学数据联系起来,对部分Co-Fe基合金体系进行了热力学优化与计算,优化了体系中各相的热力学参数。其主要研究工作如下:

- (1) 对(Co, Fe)-(Sc, Th)及Fe-Ce五个二元系的相平衡进行热力学优化与计算。  
系统地收集、整理和评估现有的热力学和相图数据,采用合理的热力学模型,利用CALPHAD技术对此五个二元系相图进行热力学优化与计算,得到一系列可靠的热力学参数。
- (2) 利用上述优化获得的五个二元系的热力学参数,结合Co-Fe, Co-B, Fe-B, Co-Ce多个二元系相图的优化结果,对Co-Fe-X (X: Sc, Th, B, Ce) 三元系相平衡进行热力学优化与计算。
- (3) 本论文利用Co-Fe-Sc三元系相图的计算结果进行合金设计,预测较易形成非晶的成分范围,并利用铜模吸铸设备制备了薄片状非晶材料。

本论文的研究结果为建立多元Co-Fe基合金的热力学数据库奠定了基础,为高性能Co-Fe基合金的材料设计提供了重要的理论指导。

**关键词:** 热力学优化; CALPHAD技术; Co-Fe基合金

## Abstract

In recent years, Co-Fe based alloys have attracted much attention due to their excellent magnetic, high-temperature, wear-resistant and mechanical properties etc. Rare earths elements, actinium elements and B are often added in Co-Fe based alloys to improve their properties for various needs of our society. To promote our understanding of precipitating processes and efficient ways to design this type alloys, it's necessary to investigate phase diagrams and thermodynamic data of the involved systems.

In this work, on the basis of the phase equilibria information and the thermodynamic data, thermodynamic assessments of some (Co, Fe)-Me binary systems and Co-Fe-Me ternary systems are carried out with proper thermodynamic models by using the Thermo-Calc software package of the Sweden Royal Institute of Technology. Our major research efforts are listed as follows:

- (1) Thermodynamic optimization of the Co-Sc, Co-Th, Fe-Sc, Fe-Th and Fe-Ce binary systems. A set of self-consistent, reasonable and reliable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.
- (2) Based on reported thermodynamic parameters of Co-Fe, Co-B, Fe-B, Co-Ce binary systems, we calculated the phase equilibria of the Co-Fe-X (X: Sc, Th, B, Ce) ternary systems combining optimized thermodynamic parameters of the Co-Sc, Co-Th, Fe-Sc, Fe-Th and Fe-Ce binary systems on the basis of available experimental data of each ternary system.
- (3) Based on the optimized thermodynamic parameters of Co-Fe-Sc ternary system, we calculated the liquidus project of this ternary system. According to calculated results, we design the glass metal of Co-Fe-Sc ternary system successfully using the suction method.

The obtained thermodynamic parameters of each system in this work can be applied to establish Co-Fe based alloys database, which has a reliable application in design of Co-Fe based alloys with high properties. And we studied the application of CALPHAD method in efficient design of glass metal materials.

**Keywords:** Thermodynamic optimization; CALPHAD; Co-Fe based alloys

# 目 录

<b>第一章 绪论</b>	1
1.1 Co-Fe 基合金的性能特点与研究现状	1
1.1.1 Co, Fe 元素的性能特点	1
1.1.2 Co-Fe 基合金的研究现状及应用	2
1.2 相图及其计算的 CALPHAD 技术	4
1.2.1 相图及其测定方法	4
1.2.2 相图计算的 CALPHAD 技术	5
1.3 Co-Fe 基合金相图的研究现状	10
1.3.1 Co-Fe 二元系相图的研究现状	10
1.3.2 Co-Fe 基合金相图的研究现状	13
1.4 研究目的和内容	13
<b>第二章 热力学模型</b>	20
2.1 常用的热力学模型	20
2.1.1 理想溶体模型	20
2.1.2 正规溶体模型	21
2.1.3 亚正规溶体模型	22
2.1.4 亚点阵模型	22
2.2 本研究所采用的热力学模型	23
2.2.1 纯组元	24
2.2.2 液相和端际固溶体相	24
2.2.3 严格化学计量比相	26
2.2.4 成分在一定范围内变化的金属间化合物	27
<b>第三章 Co-Fe-Sc 三元系相图的热力学优化与计算</b>	
<b>及在非晶材料设计中的应用</b>	30

<b>3.1 Co-Sc 二元系相图的热力学优化</b> .....	30
3.1.1 实验信息.....	30
3.1.2 热力学优化与计算过程.....	31
3.1.3 结果与讨论.....	31
<b>3.2 Fe-Sc 二元系相图的热力学优化</b> .....	32
3.2.1 实验信息.....	32
3.2.2 热力学优化与计算过程.....	33
3.2.3 结果与讨论.....	34
<b>3.3 Co-Fe-Sc 三元系相图的热力学计算</b> .....	34
<b>3.4 Co-Fe-Sc 三元系相图在非晶材料设计中的应用</b> .....	34
3.4.1 非晶材料的性能特点.....	34
3.4.2 非晶材料的制备.....	35
3.4.3 Co-Fe-Sc 非晶材料的制备.....	36
<b>第四章 Co-Fe-Th 三元系相图的热力学优化与计算</b> .....	58
<b>4.1 Co-Th 二元系相图的热力学优化</b> .....	58
4.1.1 实验信息.....	58
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	59
4.1.3 结果与讨论.....	60
<b>4.2 Fe-Th 二元系相图的热力学优化</b> .....	60
4.2.1 实验信息.....	60
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	61
4.2.3 结果与讨论.....	62
<b>4.4 Co-Fe-Th 三元系相图的热力学计算</b> .....	62
<b>第五章 Co-Fe-B 三元系相图的热力学优化与计算</b> .....	79
<b>5.1 Co-B 二元系相图的研究现状</b> .....	79
5.1.1 实验信息.....	79
5.1.2 热力学优化与计算信息.....	79
<b>5.2 Fe-B 二元系相图的研究现状</b> .....	79
5.2.1 实验信息.....	79



5.2.2 热力学优化与计算信息.....	80
5.3 Co-Fe-B 三元系相图的热力学计算.....	80
<b>第六章 Co-Fe-Ce 三元系相图的热力学优化与计算.....</b>	<b>92</b>
6.1 Co-Ce 二元系相图的研究现状.....	92
6.1.1 实验信息.....	92
6.1.2 热力学优化与计算信息.....	92
6.2 Fe-Ce 二元系相图的热力学优化.....	92
6.2.1 实验信息.....	92
6.2.2 热力学优化与计算过程.....	93
6.2.3 结果与讨论.....	94
6.3 Co-Fe-Ce 三元系相图的热力学计算.....	94
<b>第七章 结论.....</b>	<b>109</b>
<b>致谢.....</b>	<b>110</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的论文.....</b>	<b>111</b>

## CONTENTS

<b>CHAPTER 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Research progress and properties of Co-Fe based alloys.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Properties of Co and Fe elements.....	1
1.1.2 Research progress and application of Co-Fe based alloys.....	2
<b>1.2 Phase diagrams and CALPHAD method.....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Phase diagrams and the assessments.....	4
1.2.2 CALPHAD method.....	5
<b>1.3 Research progress of phases diagrams of Co-Fe based alloys.....</b>	<b>10</b>
1.3.1 Research progress of the phase diagram of Co-Fe binary system.....	10
1.3.2 Research progress of phase diagrams of Co-Fe based alloys.....	13
<b>1.4 Major contents of this work.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPTER 2 Thermodynamic models.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Introduction of thermodynamic models.....</b>	<b>20</b>
2.1.1 Ideal solution.....	20
2.1.2 Regular solution.....	21
2.1.3 Sub-regular solution .....	22
2.1.4 Sublattice model.....	22
<b>2.2 Thermodynamic models used in this work.....</b>	<b>23</b>
2.2.1 Pure elements.....	24
2.2.2 Liquid and other solutions.....	24
2.2.3 Stoichiometric phases .....	26
2.2.4 Extended solid solution.....	27
<b>CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of Co-Fe-Sc system and its application in design of glass metal materials.....</b>	<b>30</b>

<b>3.1 Co-Sc binary system.</b>	30
3.1.1 Experimental information.	30
3.1.2 Optimization process.	31
3.1.3 Results and discussion.	31
<b>3.2 Fe-Sc binary system.</b>	32
3.2.1 Experimental information.	32
3.2.2 Optimization process.	33
3.2.3 Results and discussion.	34
<b>3.3 Co-Fe-Sc ternary system.</b>	34
<b>3.4 The application of CALPHAD method in design of glass metal.</b>	34
3.4.1 Properties of glass metal.	34
3.4.2 Preparation of glass metal.	35
3.4.3 Preparation of glass metal of Co-Fe-Sc ternary system.	36
<b>CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of Co-Fe-Th system.</b>	58
<b>4.1 Co-Th binary system.</b>	58
4.1.1 Experimental information.	58
4.1.2 Optimization process.	59
4.1.3 Results and discussion.	60
<b>4.2 Fe-Th binary system.</b>	60
4.2.1 Experimental information.	60
4.2.2 Optimization process.	61
4.2.3 Results and discussion.	62
<b>4.3 Co-Fe-Th ternary system.</b>	62
<b>CHAPTER 5 Thermodynamic optimization of Co-Fe-B system.</b>	79
<b>5.1 Co-B binary system.</b>	79
5.1.1 Experimental information.	79
5.1.2 Optimization information.	79
<b>5.2 Fe-B binary system.</b>	79
5.2.1 Experimental information.	79

5.2.2 Optimization information. ....	80
<b>5.3 Co-Fe-B ternary system. ....</b>	<b>80</b>
<b>CHAPTER 6 Thermodynamic optimization of Co-Fe-Ce system. ...</b>	<b>92</b>
<b>6.1 Co-Ce binary system. ....</b>	<b>92</b>
6.1.1 Experimental information. ....	92
6.1.2 Optimization information. ....	92
<b>6.2 Fe-Ce binary system. ....</b>	<b>92</b>
6.2.1 Experimental information. ....	92
6.2.2 Optimization process. ....	93
6.2.3 Results and discussion. ....	94
<b>6.3 Co-Fe-Ce ternary system. ....</b>	<b>94</b>
<b>CHAPTER 7 Conclusions. ....</b>	<b>109</b>
<b>Acknowledgements. ....</b>	<b>110</b>
<b>Publications. ....</b>	<b>111</b>

## 第一章 绪 论

### 1.1 Co-Fe基合金的性能特点及其应用

#### 1.1.1 Co, Fe元素的性能特点

##### (1) Co元素的性能特点

金属钴 (Cobalt), 化学符号Co, 原子序数27, 原子量58.9332, 属周期系Ⅷ族, 砷钴矿和辉砷钴矿是自然界中的主要钴矿, 把这两种钴矿灼烧成氧化物后用铝还原即可制得金属钴。1735年, 瑞典的布朗特在煅烧钴矿时得到Co, 并将其列为半金属。1780年柏格曼制得纯Co, Co被确立为一种元素, 1789年拉瓦锡首次把它列入元素表中。纯Co的主要物理性质见表1-1。

金属Co的硬度和延展性都比铁强, 但磁性较差, 可与Sm, Ni, Al等共熔可得良好的磁性钢。Co与水和空气不发生作用, 但能迅速地被HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>所侵蚀, 还会缓慢地被HF, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O和NaOH所侵蚀, 同所有过渡元素一样表现变价, 可生成络合物, 早在古代希腊和古罗马, 人们就利用它的化合物制造深蓝色玻璃。我国唐朝彩色瓷器上的蓝色也是由于有Co的化合物存在。

Co有Co-59和Co-60两种同位素, 其中Co-59为稳定同位素, Co-60为放射性同位素。Co-60是一种放射源, 通常以中子轰击金属Co制取, 其可以代替X射线和Ra用以检查物体内部的结构, 探测物体内部存在的裂缝和异物。也可用来治疗癌症, 在生物学和工业上用作示踪物。

##### (2) Fe元素的性能特点

金属铁 (Iron), 元素符号Fe, 原子序数26, 相对原子质量55.847, 属周期系Ⅷ族。纯Fe的主要物理性质见表1-1。Fe是地壳中较丰富的元素, 仅次于O, Si, Al。磁铁矿, 赤铁矿, 褐铁矿和菱铁矿是重要的铁矿。

常温时, Fe在干燥的空气里不易与O, S, Cl<sub>2</sub>等非金属单质起反应, 在高温时则反应剧烈。Fe在O<sub>2</sub>中燃烧, 生成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 赤热的铁和水蒸气起反应也生成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。Fe易溶于稀的无机酸和浓盐酸中, 生成二价铁盐, 并放出H<sub>2</sub>。常温下Fe遇浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或浓HNO<sub>3</sub>时, 表面生成一层氧化物保护膜, 使其“钝化”, 故可用铁制品盛装浓

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 或浓 $\text{HNO}_3$ 。Fe是一变价元素,常见价态为+2和+3。Fe与S,  $\text{CuSO}_4$ 溶液, HCl, 稀硫酸等反应时失去两个电子, 成为+2价; 与 $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ 及热浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 反应, 则被氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 。Fe与 $\text{O}_2$ 或水蒸气反应生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 可以看成是 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 其中有1/3的Fe为+2价, 另2/3为+3价。Fe的+3价化合物较为稳定。

表 1-1 Co, Fe 元素的主要物理性质

Table 1-1 Some Basic Properties of Unalloyed Cobalt and Iron

元素	物理特征	密度	熔点	沸点	化合价	电离能
Co	银白色	8.9 g/cm <sup>3</sup>	1495℃	2870℃	+2, +3	7.86eV
Fe	银白色	7.86 g/cm <sup>3</sup>	1535℃	2750℃	+2, +3	7.870eV

### 1.1.2 Co-Fe基合金的应用

Co-Fe基合金由于具有优异的磁学性能,耐腐蚀性能,耐高温,机械强度高,性能一般用来制造超硬耐热合金,磁性合金,碳化钨的基体或粘合剂,在化学化工,能源,航空等方面都占据着重要地位<sup>[1]</sup>,广泛用于喷气式飞机,燃气轮机和其他在高温下运转的装置。同时又由于其具有良好的生理相容性,在医疗方面也获得了应用。

#### (1) 磁性材料

##### i. 金属软磁材料

Co-Fe基软磁材料主要指含50 at. % Co左右的Co-Fe基合金,具有高的饱和磁感应强度,高的初始磁导率和最大磁导率。Co-Fe基软磁材料作为一种性能优异的磁性材料在直流电磁铁铁心和极头材料,航空发电机定子材料,以及电话受话器的振动材料等方面有着重要的应用。部分Co-Fe基合金的磁学性能见表1-2。

表1-2 Co-Fe基合金的磁学性能

Table 1-2 Magnetic properties of Co-Fe based alloys

性 能	$\rho / \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$B_s / \text{T}$	$B_r / \text{T}$	$\mu_m / \text{mH m}^{-1}$	$H_c / \text{A m}^{-1}$
$\text{Co}_{27}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}$	19	2.36	1.00	3.5 (2800)	200
$\text{Co}_{35}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}$	40	2.40	1.50	—	200
$\text{V}_2\text{Co}_{49}\text{Fe}_{49}$	25	2.40	—	10 (8000)	400

### i. 非晶态软磁材料

Co-Fe基非晶态软磁材料是指添加Si, B, C, P等元素的Co-Fe基合金,具有良好的耐腐蚀性能和较高的强度和硬度,磁导率和矫顽力与Fe-Ni合金基本相同,电阻率比一般的软磁合金要大。

其中,Co-Fe基纳米晶软磁材料是典型的非晶态软磁材料,有高居里温度的非晶纳米晶两相结构,通过此结构的匹配完成纳米晶粒间的磁矩交换耦合,使得材料在高温环境下具备优异的软磁性能(高导磁率,低矫顽力,低损耗,良好的温度稳定性和时效稳定性,零磁致伸缩系数等),是硅钢片,Fe-Ni合金以及铁氧体的换代产品,在航天、航空、航海等高科技领域中有着广泛的应用<sup>[2-5]</sup>。1988年,Y. Yashizawa研究组首次开发出了新型的非晶纳米晶两相结构的FINEMET软磁材料,揭开了纳米晶软磁材料研发的序幕<sup>[6]</sup>。1990年,K. Suzuki研究组开发出了非晶纳米晶两相结构的NANOPERM软磁材料,其矫顽力高于FINEMET,因其结构简单而引起广泛关注<sup>[7]</sup>。2005年,美国研发成功的第二代电动航天飞机磁性材料部件—新一类纳米晶HITPERM软磁合金工作温度在500~600℃,由于它们的频响快,高温磁感应强度大,在高温环境和功率电子器件中也有着重要的潜在应用价值<sup>[8]</sup>。

### (2) 高温材料

Co-Fe基合金的另一个重要应用领域是作为高温材料,其主要添加元素为Ni, W, Mo, Ti, Al, Ta。高温合金是指在600℃~1200℃高温下能承受一定应力并具有抗氧化或抗腐蚀能力的合金。

Co-Fe基高温合金的抗氧化性能较差,但其高温合金的高温强度,抗热腐蚀性能,热疲劳性能和抗蠕变性能也比镍基高温合金好<sup>[9-11]</sup>。

### (3) 生物医用材料

Co-Fe基合金在医学界也有着重要的应用。一般材料难以适应人体内复杂的生理环境,而Co-Fe基合金具有优异的耐腐蚀性能,耐磨性,良好的机械性能以及生物相溶性。经过长期的研究以及临床实验,Co-Fe基合金已广泛地应用于对人体某些组织和器官的固定,修复和替代,如断骨结合夹板,矫形植入体,各种牙科材料,生物电极传感件等<sup>[12]</sup>。

综上所述,可见Co-Fe基合金作为实用型材料在上述各领域的重要性。

## 1.2 相图及其计算的CALPHAD技术

### 1.2.1 相图及其测定方法

相图是材料科学的基础,广泛应用于冶金,陶瓷,矿物,化工,晶体生长等领域。相平衡和相图资料对了解在材料制备过程中熔化与结晶行为和使用环境中可能发生的变化,材料的性质,化合物的生成组分范围及稳定性,体系中各化合物的相互作用,设计材料的组分,热处理工艺等,都具有十分重要的意义。

相图称为相组成图与相平衡图,是对处于平衡状态下的物质的组成,相结构和外界条件相互关系的几何描述<sup>[13, 14]</sup>。从几何角度看,相图的形态由液相线(面),固相线(面),固溶度线(面)和其它相变线(面)所组成的,每一个相区对应着材料一定的平衡组织状态,而一定的平衡组织对应着材料一定的物理化学性质。当材料跨越不同的相区时,就有新相生成或旧相消失,引起组织状态的改变。从热力学角度看,系统各相的Gibbs自由能随外界条件的变化而变化,使体系总的Gibbs自由能最低,从而达到平衡。所以当体系各相的Gibbs自由能随外界条件(温度,压力,成分)的变化达到平衡后,体系的各种热力学性质,如焓,熵,热容,化学势,活度等与温度,压力,成分的关系就随之确定。明确的说,相图是用图解的方式表示一个物质系统达到平衡时,系统状态与相关热力学变量之间的关系。

在材料科学中,最常用的相图是常压下温度-成分(T-X)图,其可以显示材料体系在不同温度和成分下的各种相稳定存在的范围。百余年来,所建立的绝大多数都是这类相图。由于材料的性质强烈地依赖于该材料中所存在相的数目,相的比例及相的特性,所以相变化的信息,如相的形成,相的分解和相转变等对材料的性能影响很大。相图提供的热力学可以帮助材料科学工作者制定具体的热处理工艺,凝固过程,粉末冶金烧结过程,也可以指导材料科学工作者制备包括非晶,纳米尺寸材料在内的新型材料<sup>[15-19]</sup>。因此,相图名副其实地成为材料科学工作者的“地图”。

目前,对相图的研究日益剧增,按照其获得的手段可以分为三类:

- i. 实验相图 (Experimental phase diagrams), 是利用各种实验方法 (实验相图测定的基本方法包括金相法, 热分析法, X射线衍射法等, 可分为两大类: 静态法和动态法) 测定的相图。这类相图以二元, 三元的为主,



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库